

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : D06M 11/76, 23/10, 13/00 D06M 16/00, D06P 1/90, 5/20 D06P 3/54, 3/26	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/14259 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. Juli 1993 (22.07.93)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00020 (22) Internationales Anmeldedatum: 8. Januar 1993 (08.01.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 00 352.0 9. Januar 1992 (09.01.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): JASPER GMBH [DE/DE]; Industriestraße 13, D-4282 Velen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : SCHOLLMEYER, Eck- hard [DE/DE]; von Baeyer-Straße 20, D-4152 Kempen 1 (DE). KNITTEL, Dierk [DE/DE]; Maybachstraße 35, D-4150 Krefeld 1 (DE). BENKEN, Rainer [DE/DE]; Hoteser Weg 13, D-4154 Tönisvorst 1 (DE). BUSCH- MANN, Hans-Jürgen [DE/DE]; Hammerschmidtstraße 2b, D-4150 Krefeld 1 (DE). SAUS, Wolfgang [DE/DE]; Wiesenstraße 7, D-4048 Grevenbroich (DE). </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (74) Anwälte: DALLMEYER, Georg usw. ; Von Kreisler, Sel- ting, Werner, Deichmannhaus am Hauptbahnhof, D- 5000 Köln 1 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: CZ, JP, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). ·Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelasse- nen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderun- gen eintreffen.</i> </td> </tr> </table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00020 (22) Internationales Anmeldedatum: 8. Januar 1993 (08.01.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 00 352.0 9. Januar 1992 (09.01.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): JASPER GMBH [DE/DE]; Industriestraße 13, D-4282 Velen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : SCHOLLMEYER, Eck- hard [DE/DE]; von Baeyer-Straße 20, D-4152 Kempen 1 (DE). KNITTEL, Dierk [DE/DE]; Maybachstraße 35, D-4150 Krefeld 1 (DE). BENKEN, Rainer [DE/DE]; Hoteser Weg 13, D-4154 Tönisvorst 1 (DE). BUSCH- MANN, Hans-Jürgen [DE/DE]; Hammerschmidtstraße 2b, D-4150 Krefeld 1 (DE). SAUS, Wolfgang [DE/DE]; Wiesenstraße 7, D-4048 Grevenbroich (DE).	(74) Anwälte: DALLMEYER, Georg usw. ; Von Kreisler, Sel- ting, Werner, Deichmannhaus am Hauptbahnhof, D- 5000 Köln 1 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: CZ, JP, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). ·Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelasse- nen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderun- gen eintreffen.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00020 (22) Internationales Anmeldedatum: 8. Januar 1993 (08.01.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 00 352.0 9. Januar 1992 (09.01.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): JASPER GMBH [DE/DE]; Industriestraße 13, D-4282 Velen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : SCHOLLMEYER, Eck- hard [DE/DE]; von Baeyer-Straße 20, D-4152 Kempen 1 (DE). KNITTEL, Dierk [DE/DE]; Maybachstraße 35, D-4150 Krefeld 1 (DE). BENKEN, Rainer [DE/DE]; Hoteser Weg 13, D-4154 Tönisvorst 1 (DE). BUSCH- MANN, Hans-Jürgen [DE/DE]; Hammerschmidtstraße 2b, D-4150 Krefeld 1 (DE). SAUS, Wolfgang [DE/DE]; Wiesenstraße 7, D-4048 Grevenbroich (DE).	(74) Anwälte: DALLMEYER, Georg usw. ; Von Kreisler, Sel- ting, Werner, Deichmannhaus am Hauptbahnhof, D- 5000 Köln 1 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: CZ, JP, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). ·Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelasse- nen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderun- gen eintreffen.</i>			
(54) Title: PROCESS FOR APPLYING SUBSTANCES TO FIBRE MATERIALS AND TEXTILE SUBSTRATES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM AUFBRINGEN VON SUBSTANZEN AUF FASERMATERIALIEN UND TEXTI- LE SUBSTRATE (57) Abstract <p style="margin-left: 20px;">In a process for applying substances to fibre materials and textile substrates from a fluid phase, in which a supercritical fluid or a liquefied gas or gas mixture is used as the fluid, the substances are dissolved in the liquid or supercritical fluid and, by altering the process parameters, are applied to the fibre material or the textile substrate and/or introduced into the fibre material or textile substrate. Materials are used which modify the processing and/or utilisation properties of the fibre materials or textile substrates.</p> (57) Zusammenfassung <p style="margin-left: 20px;">Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen von Substanzen auf Fasermaterialien und textile Substrate aus flui- der Phase, bei dem als Fluid ein überkritisches Fluid bzw. ein verflüssigtes Gas oder Gasgemisch verwendet wird, die Substanzen in dem flüssigen bzw. überkritischen Fluid gelöst werden und durch Veränderung der Verfahrensparameter auf das Fasermaterial bzw. das textile Substrat aufgebracht werden und/oder in das Fasermaterial bzw. in das textile Substrat eingebracht werden, wo- bei Wirkstoffe verwendet werden, die die Verarbeitungs- und/oder die Gebrauchseigenschaften der Fasermaterialien bzw. der textilen Substrate modifizieren.</p>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfhögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakische Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Sowjet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	MI	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

Verfahren zum Aufbringen von Substanzen auf Fasermaterialien und textile Substrate

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen von Substanzen auf Fasermaterialien und textile Substrate aus fluider Phase, bei dem als Fluid ein überkritisches Fluid oder ein verflüssigtes Gas oder eine verflüssigte Gasmischung verwendet wird. Dieses Aufbringen wird im folgenden als Imprägnieren bzw. Imprägnierung bezeichnet. Es werden dabei Substanzen verwendet, die die Verarbeitungs- und/oder die Gebrauchseigenschaften der Fasermaterialien bzw. der textilen Substrate modifizieren. Solche Substanzen werden im folgenden als "Wirkstoffe" bezeichnet.

Anwendung überkritischer Fluide in dem Sinne, daß Chemikalien (Wirkstoffe) auf ein Substrat aufgebracht werden, sind nur wenig bekannt. Hierbei handelt es sich um das Aufbringen von Dispersionsfarbstoffen auf Synthesefasern (DE-A-39 06 724) oder von Wirkstoffen auf Thermoplaste (US-A-4 598 006).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren aufzuzeigen, das unter Verwendung ökologisch unbedenklicher Mittel Fasermaterialien, textile Substrate oder Garne verschiedenster Art und Aufmachung unter Verwendung überkritischer Fluide bzw. verflüssigter Gase mit Wirkstoffen imprägniert und damit den Fasermaterialien, textilen Substraten oder Garnen eine gewünschte Eigenschaft zum Gebrauch und/oder der Verarbeitung verleiht.

Zur Lösung dieser Aufgabe dienen die Merkmale des Anspruchs 1.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren handelt es sich um die Verwendung überkritischer Fluide, auch als "superkritische Fluide oder überkritische bzw. superkritische Gase" bezeichnet, bzw. von verflüssigten Gasen als Trägermedium (Fluid) für den auf das Fasermaterial bzw. auf das textile Substrat aufzubringenden Wirkstoff. Aus diesem Trägermedium läßt sich der Wirkstoff unter Variation der Verfahrensparameter (Druck, Temperatur) auf bzw. in den jeweiligen Fasermaterialien bzw. textilen Substraten abscheiden. Unter überkritischen Fluiden sind solche, ursprünglich gasförmigen oder flüssigen Systeme zu verstehen, die durch entsprechende Änderung des Drucks und Änderung der Temperatur über ihren kritischen Punkt gebracht werden. Hier nehmen solche fluiden Systeme besondere Löseeigenschaften an.

Das Ziel der Erfindung wird dadurch erreicht, daß das zu imprägnierende Fasermaterial bzw. textile Substrat in einem Druckbehälter mit einem Gas oder Gasgemisch, das auf überkritische Bedingungen gebracht wird oder verflüssigt wird und das den Wirkstoff löst, in Kontakt

gebracht wird, und daß durch Variation der Zusammensetzung des Fluids die Wirkstoffe in bzw. an den zu behandelnden Fasermaterialien bzw. textilen Substraten abgelagert werden und ihnen damit die gewünschten Eigenschaften verleihen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können alle textilen Materialien verschiedenster Konstitution effektiv mit Wirkstoffen versehen werden. Ein besonderer Vorteil dieser Verfahrensweise liegt darin, daß eine gewünschte Endeigenschaft dem Textil, z.B. einer bereits konfektionierten Ware, "just-in-time" verliehen werden kann.

Aus der Auswahl erreichbarer Effekte sind einige beispielhaft angeführt. So können künstliche Duft- und Aromastoffe auf textilem Material aufgebracht werden (z.B. Duftnoten auf Seidenblumen). Es wird durch die erfindungsgemäße Vorgehensweise an den textilen Materialien eine Depotwirkung für den Wirkstoff vermittelt, so daß über einen langen Zeitraum hinweg z.B. Duftstoffe von dem Textilgut (z.B. Schals, Taschentücher) abgegeben werden können.

Andere Möglichkeiten, den Komfort von Bekleidungstextilien zu erhöhen, liegen in der Möglichkeit etwa insektenabweisende Mittel in das Fasermaterial einzubringen, was besonders für Freizeitbekleidung interessant ist. Analog lassen sich UV-Absorber am Textil verankern. Dadurch etwa kann an Mützen, Hüten oder sonstiger Freizeitkleidung ein gewisser Sonnenschutz für den Benutzer als auch für das Fasermaterial eingearbeitet werden. Ein solcher lichtschützender Effekt kann

simultan mit einer Färbung durchgeführt werden. Hierbei bewirkt der Zusatz eines hydrophoben Lichtschutzmittels außerdem, daß in Art einer Carrier-Färbung bei ansonsten gleichen Verfahrensbedingungen ein tieferer Farbton an der Ware erzielt wird.

Darüberhinaus lassen sich etwa Bakterizide und Fungizide etc. aufbringen, was für den Einsatz in medizinischen Bereichen (Kliniken) genutzt werden kann, derart etwa, daß Verbandsmaterial u.a. sterilisierend oder mit den Heilungsprozeß fördernden Wirkstoffen beladen werden. Ähnliches gilt ebenso für das Aufbringen etwa antibakterieller Wirkstoffe auf Wischtücher und Vliese etc. In solchen Fällen kommt die schon bei der Parfümierung angesprochene Depotwirkung zum Tragen. Im technischen Textilsektor können analog etwa Antifoulingmittel mit Langzeitwirkung am bzw. im Textil verankert werden.

Als Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist anzuführen, daß die Wirkstoffe, z.B. Spinnpräparationen, Schlichten bzw. Avivagen, in besonders gleichmäßiger Verteilung auf Fasermaterialien bzw. die textilen Substrate aufgebracht werden kann, wodurch sich besondere Verarbeitungsvorteile ergeben.

Als weitere Vorteile sind anzusehen:

- daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kein Abwasser anfällt,
- daß bei Verwendung von CO_2 als Fluid das Fluid toxikologisch und ökologisch völlig unbedenklich ist,
- daß Fluid und behandeltes Substrat nach Beendigung

- des Imprägniervorgangs auf einfache Weise und vollständig voneinander zu trennen sind,
- daß das behandelte Substrat aus dem erfindungsgemäßen Prozeß gebrauchsfertig erhalten wird, daß z.B. keine Trocknung erforderlich ist,
 - daß nach dem vorliegenden Verfahren sehr kurze Behandlungszeiten resultieren,
 - daß das Fluid regeneriert und in einem Kreisprozeß zurückgewonnen und wieder eingesetzt werden kann,
 - daß überschüssig eingesetzte Wirkstoffe auf einfache Weise zurückgewonnen werden.

Ein für die Durchführung des Verfahrens geeignetes Apparatesystem ist schematisch in der einzigen Fig. dargestellt.

In der schematischen Darstellung ist ein textiles Substrat 1 auf einer Färbehülse 2 in einem Autoklav 3 angeordnet, in dem sich ein überkritisches Fluid befindet. Der Autoklav 3 weist an seiner Wandung eine Heizung 4 auf. Im unteren Teil des Behälters ist unterhalb des textilen Substrats 1 ein Rührwerk 5 angeordnet. Kohlendioxid aus einem Vorratstank 6 gelangt über eine Leitung 12, ein Absperrventil 7, einen Filter 8, einen Kompressor 9, ein Rückschlagventil 10 in den Autoklaven 3. An der Leitung 12 ist ein Manometer 14 mit einem Druckbereich bis 600 bar angeschlossen. Die Leitung 12 und der Manometeranschluß sind an eine Eintrittsleitung 16 des Autoklaven 3 angeschlossen. Die Austrittsleitung 18 aus dem Autoklaven 3 führt über eine Berstscheibe 20 und ein Expansionsventil 22 in ein Expansionsgefäß 24. Ein typischer Betriebsdruck im Autoklaven 3 beträgt ca. $300 \cdot 10^5$ Pa (300 bar). Der Autoklav 3 ist für einen maximalen Druck von $500 \cdot 10^5$ Pa (500 bar) ausgelegt.

Im folgenden werden einige Ausführungsbeispiele erläutert:

Imprägnieren von Polyester (PES) mit Duftstoffen:

5,29 g PES-Echtheitsgewebe werden auf die Färbehülse im Autoklaven gewickelt und der Autoklav mit 1,8 g 3-Phenylpropylacetat (Fa. Hüls) versehen. Es wird mit CO_2 bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ befüllt, anschließend unter Rühren auf $120\text{ }^\circ\text{C}$ und $245 \cdot 10^5\text{ Pa}$ (245 bar) eine Stunde behandelt. Nach dem Expandieren wird das PES-Gewebe kurz mit Ethanol gespült. Das Gewebe entfaltet im verschlossenen Gefäß weiterhin den Duft des Riechstoffes (s. a. Differentialthermo-Analyse).

Imprägnieren von Seide:

2,8 g Maulbeerseide, geeignet zur Erstellung von künstlichen Blumen wird analog zu obigem Beispiel imprägniert, aber nicht mit Ethanol abgewaschen. Das erhaltene Gewebe duftet intensiv nach Phenylpropylacetat.

Imprägnieren von Polypropylen (PP)-Gewebe:

PP-Gewebe wird im Autoklaven mit Butylhydroxyanisol (BHA), einem Alterungsschutz, bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ und $250 \cdot 10^5\text{ Pa}$ (250 bar) CO_2 behandelt und anschließend äußerlich mit Ethanol abgespült. Chromatographische Analyse an Extrakten derartig behandelter Materialien zeigt die Anwesenheit von BHA an.

Imprägnierendes Färben von Polyester (PES)-Gewebe:

2 g Gewebestreifen aus PES werden mit Dispersionsfarbstoff und 0,5 % Lichtschutzmittel UV-Absorber Eusolex (Fa. Merck) in den Autoklaven gegeben und 1 Min. bei $300 \cdot 10^5$ Pa (300 bar) bei 120 °C behandelt, wobei anschließend der CO_2 -Druck in Schritten von $5 \cdot 10^5$ Pa (5 bar) abgelassen wird. Die behandelten Proben zeigen neben einer höheren Farbtiefe eine um etwa 0,5 Einheiten verbesserte Echtheit im Xenonlichttest im Vergleich zu Färbungen ohne den Zusatz des hydrophoben Schutzmittels. Das erhaltene gefärbte Gewebe zeichnet sich nach visueller Abmusterung durch einen tieferen Farbton aus, als ein ohne UV-Absorber behandeltes Material.

Imprägnieren von Garnen mit Schlichtesubstanz:

4 g Baumwollgarn werden mit Silikonöl, geeignet als textiles Schlichtemittel, in den Autoklaven gegeben und 5 Min. bei $250 \cdot 10^5$ Pa (250 bar) CO_2 -Druck und 80 °C behandelt. Nach Entspannen des Gasdrucks wie im vorigen Beispiel und Entnahme des behandelten Garns weist es eine gleichmäßige Auflagerung des Silikonwirkstoffs auf und zeigt in Reibungsversuchen gegenüber dem unbehandelten Material ausgezeichnete Gleiteigenschaften.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen von Substanzen auf Fasermaterialien und textile Substrate aus fluider Phase, bei dem als Fluid ein überkritisches Fluid bzw. ein verflüssigtes Gas oder Gasgemisch verwendet wird, die Substanzen in dem flüssigen bzw. überkritischen Fluid gelöst werden und durch Veränderung der Verfahrensparameter auf das Fasermaterial bzw. das textile Substrat aufgebracht werden und/oder in das Fasermaterial bzw. in das textile Substrat eingebracht werden, wobei Wirkstoffe verwendet werden, die die Verarbeitungs- und/oder die Gebrauchseigenschaften der Fasermaterialien bzw. der textilen Substrate modifizieren.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Fluid Kohlendioxid eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß dem Fluid Moderatoren zugesetzt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die zu behandelnden textilen Materialien bereits konfektioniert sind.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die zu behandelnden textilen Materialien künstliche Blumen, oder Vliesmaterial darstellen.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die einzusetzenden

Wirkstoffe aus den Klassen der Lichtschutzmittel, Weichmachungsmittel, Hydrophobierungsmittel, Schlichten, Avivagen, Präparationen, Flammenschutzmittel, pharmazeutischen Wirkstoffen, Antistatika, Anti-Schädlingsmittel, Bakterizide oder Bakterio-statika, Parfüme, Klebstoffe, Geschmacks- und Riechstoffe u. dgl. sind.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Wirkstoffe gleichzeitig auf die Fasermaterialien bzw. auf die textilen Substrate aufgebracht werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß simultan mit Farbstoffen auch Wirkstoffe auf die Fasermaterialien bzw. textilen Substrate aufgebracht werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß durch Zusatz einer hydrophoben Komponente zu einem dispersionsfarbstoffhaltigen, überkritischen Färbebad ein farbvertiefender Effekt an der so behandelten Ware erzielt wird (Carriereffekt).
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck, bzw. das Volumen bzw. die Temperatur während bzw. am Ende der Behandlung variiert wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die textilen Substrate einer Behandlungsdauer von ca. 1 bis 5 Min. ausgesetzt werden, und daß anschließend der

Gasdruck entspannt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung in einem Temperaturbereich zwischen ca. 50 °C bis 120 °C erfolgt.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufbringen der Substanzen unter einem Fluiddruck zwischen $245 \cdot 10^5$ Pa (245 bar) und $300 \cdot 10^5$ Pa (300 bar) erfolgt.

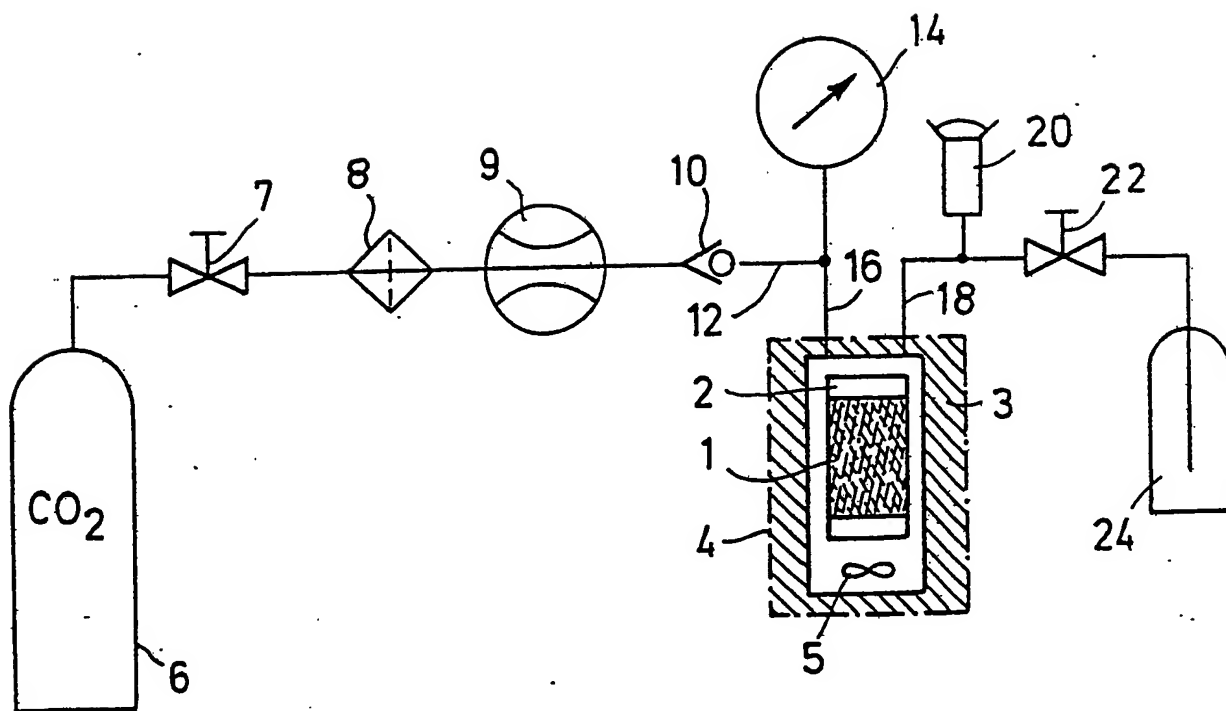


FIG. 1

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. 5: D06M 11/76; D06M 23/10; D06M 13/00; D06M 16/00; D06P 1/90;
D06P 5/20; D06P 3/54; D06P 3/26

According to International Patent Classification (IPC) r to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. 5: D06M; B05D; D06P

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE, A, 2 853 066 (WINSEL AUGUST) 26 June 1980 see page 9, paragraph 4; claims	1-14
X	US, A, 4 598 006 (SAND) 1 July 1986 cited in the application see the whole document	1-14
P,X	INTERNATIONAL DYER Vol. 177, No. 8, August 1992, LONDON GB page 12, XP 291977 BERNARD KRAMRISCH 'Dyeing technical fibres in supercritical carbon dioxide' see the whole document	1-14

-/--

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- **Special categories of cited documents:**

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 April 1993 (27.04.93)

Dat of mailing of the international search report

19 May 1993 (19.05.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

T lephon No.

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant t claim No.
A	DE, A, 4 004 111 (DEUTSCHES TEXTILFORSCHUNGSZENTRUM NORD-WEST EV) 23 August 1990 see the whole document —	1-13
A	DE, A, 3 906 737 (DEUTSCHES TEXTILFORSCHUNGSZENTRUM NORD-WEST EV) 13 September 1990 see the whole document —	1-13
A	DE, A, 3 906 735 (DEUTSCHES TEXTILFORSCHUNGSZENTRUM NORD-WEST EV) 6 September 1990 see the whole document —	1-14
A	DE, A, 3 906 724 (DEUTSCHES TEXTILFORSCHUNGSZENTRUM NORD-WEST EV) 13 September 1990 cited in the application see the whole document —	1-14

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9300020
SA 68817

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 27/04/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-2853066	26-06-80	None	
US-A-4598006	01-07-86	AU-B- 586861 AU-A- 5709186 EP-A,B 0200197 US-A- 4678684	27-07-89 06-11-86 05-11-86 07-07-87
DE-A-4004111	23-08-90	None	
DE-A-3906737	13-09-90	None	
DE-A-3906735	06-09-90	None	
DE-A-3906724	13-09-90	None	

FORM P0479

I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl. 5	D06M11/76; D06P1/90;	D06M23/10; D06P5/20;	D06M13/00; D06P3/54;	D06M16/00 D06P3/26
-----------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-----------------------

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETERecherchierte Mindestprüfstoff ⁷

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
-----------------------	------------------------

Int.Kl. 5	D06M ;	B05D ;	D06P
-----------	--------	--------	------

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸**III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹**

Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	DE,A,2 853 066 (WINSEL AUGUST) 26. Juni 1980 siehe Seite 9, Absatz 4; Ansprüche ---	1-14
X	US,A,4 598 006 (SAND) 1. Juli 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-14
P,X	INTERNATIONAL DYER Bd. 177, Nr. 8, August 1992, LONDON GB Seite 12, XP291977 BERNARD KRAMRISCH 'Dyeing technical fibres in supercritical carbon dioxide' siehe das ganze Dokument --- -/-	1-14

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
27. APRIL 1993	19. 05. 93
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUR PAISCHES PATENTAMT	BLAS V.

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		Betr. Anspruch Nr.
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	
A	DE,A,4 004 111 (DEUTSCHES TEXTILFORSCHUNGSZENTRUM NORD-WEST EV) 23. August 1990 siehe das ganze Dokument ----	1-13
A	DE,A,3 906 737 (DEUTSCHES TEXTILFORSCHUNGSZENTRUM NORD-WEST EV) 13. September 1990 siehe das ganze Dokument ----	1-13
A	DE,A,3 906 735 (DEUTSCHES TEXTILFORSCHUNGSZENTRUM NORD-WEST EV) 6. September 1990 siehe das ganze Dokument ----	1-14
A	DE,A,3 906 724 (DEUTSCHES TEXTILFORSCHUNGSZENTRUM NORD-WEST EV) 13. September 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----	1-14

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9300020
SA 68817

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

27/04/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-2853066	26-06-80	Keine	
US-A-4598006	01-07-86	AU-B- 586861 AU-A- 5709186 EP-A,B 0200197 US-A- 4678684	27-07-89 06-11-86 05-11-86 07-07-87
DE-A-4004111	23-08-90	Keine	
DE-A-3906737	13-09-90	Keine	
DE-A-3906735	06-09-90	Keine	
DE-A-3906724	13-09-90	Keine	

EPO FORM P003

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82